

(論文)

オゾンによる下水中の内分泌攪乱化学物質の分解

吉田忠広*・斉藤 彰*・谷岡 隆*・村上 裕**・増田 薫(工博)**

*都市環境・エンジニアリングカンパニー・環境エンジニアリングセンター・開発部 **技術開発本部・化学環境研究所

Decomposition of Endocrine Disrupters in a Sewage-treated Water through Ozonation

Tadahiro Yoshida・Akira Saitoh・Takashi Tanioka・Hiroshi Murakami・Dr. Kaoru Masuda

The ozonation process, because of its strong oxidizing capability, is believed to be an extremely effective decolorization, disinfection, deodorization, and COD reduction method for advanced sewage treatment systems. This study focuses on the endocrine disrupters that remain in treated sewage water. The degree of decomposition of endocrine disrupters through the use of the ozonation process and the ultraviolet rays were investigated. Results showed that endocrine disrupters could be easily decomposed through ozonation, but were difficult to decompose with ultraviolet rays.

まえがき = 下水処理における消毒技術として、従来の塩素消毒に代わり、オゾン処理や紫外線処理を採用するケースが増加している。オゾンは、その強力な酸化力により下水の脱色、消毒、脱臭、化学的酸素要求量(COD)の低減などに有効で、その処理水は、噴水、せせらぎ、トイレ用水などに再利用されている。一方、紫外線処理も下水の消毒技術として注目されており、採用にあたってはオゾン処理と紫外線処理が比較検討されることが多い。

一方、ヒトを含む生物の生殖機能に影響があると指摘されている内分泌攪乱化学物質、いわゆる環境ホルモンに対する社会的な不安が高まっている。さまざまな化学物質が流入することが懸念される下水道においても、建設省(現国土交通省、以下同様)が1998年度より全国の主要な下水処理場における実態調査を実施し、調査結果が報告されている¹⁾。その報告によると、下水放流水においても内分泌攪乱化学物質が微量であるが残留していることが確認された。

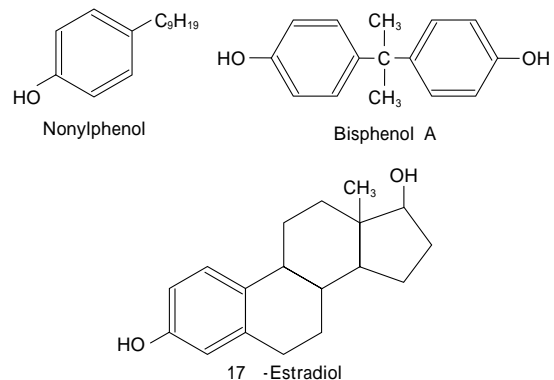
当社は、1992年よりオゾン発生装置の開発に着手し、下水高度処理向けに大型オゾン処理設備を3件受注・納入している。この知見を活かし、下水放流水中に残留する内分泌攪乱化学物質を対象としたオゾン処理と紫外線処理による処理性能比較実験を実施し、オゾン処理が有効であるとの知見をえたので報告する。

1. 実験内容

実験にあたっては対象とする内分泌攪乱化学物質として、下水放流水中でとくに高頻度に検出されたと報告のある界面活性剤由来のノニルフェノール、プラスチック類由来のビスフェノールA、人畜由来の17-エストラジオールの3成分に着目した。第1図に対象成分の構造式を示す。

1.1 実験方法

実験は、実際の下水処理場内最終沈殿池付近に実験装置を設置し、実施した。下水処理設備と実験設備フローを第2図、仕様を第1表、実験装置外観写真を写真1にそれぞれ示す。実験原水は下水二次処理水(最終沈殿池越流水)を取水し、繊維ろ過器にて浮遊物質(SS)を



第1図 対象成分の構造式

Fig. 1 Constitutional formula of applicable elements

第1表 実験装置仕様

Table 1 Main specifications of the experiment apparatus

Equipment	Size and Description
Ozone	Reactor : Cross Flow Type Size : 100 × H2 500mm Volume : 18l Material : SUS304
UV	Lamp : Low Pressure Mercury Lamp (254nm) Output : 35W Size : 70 × H500mm Volume : 0.9l Material : SUS304

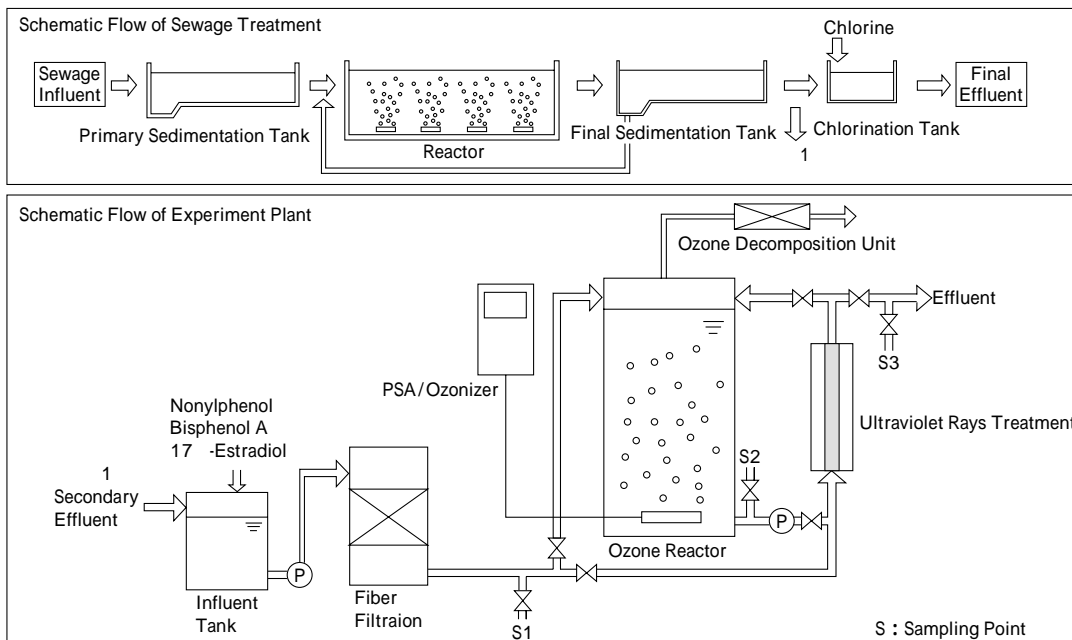
除去した後に、オゾン反応塔または紫外線処理塔へ流入させた。また、二次処理水に標準試薬を添加した後に処理をおこなう添加実験も合わせて実施した。処理方法は、バッチおよび連続処理にておこない、紫外線処理のバッチ処理はオゾンを注入しない状態で被処理水を紫外線処理塔とオゾン反応塔とをポンプで循環送水する方式とした。

1.2 実験条件

オゾン処理は、オゾン注入率0~10mg/l、滞留時間10分、紫外線処理は、照射時間30秒にておこなった。添加実験では、対象3成分の試薬を同時に添加し処理をおこなった。また、試料の採水は、処理安定後1時間置きに3回採水し、混合させるコンポジット方式とした。

1.3 分析方法、添加試薬

分析は、(財)下水道新技術推進機構が策定した「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル」に



第2図 実験設備フロー図
Fig. 2 Experiment plant schematic flow



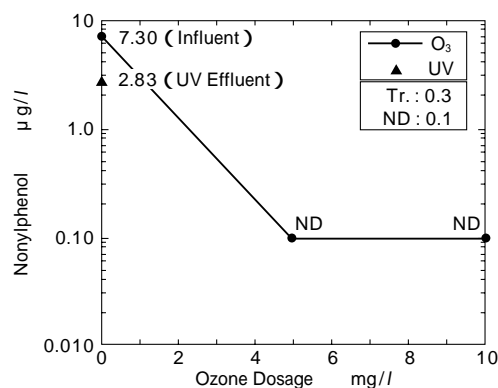
写真1 オゾン処理, UV 実験装置
Photo 1 Ozonation and UV treatment experimental plant

準じて実施した。また、添加実験における試薬は、和光純薬工業(株)製のものをもちい、各試薬はメタノールに溶解させた後に、実験設定濃度に応じ二次処理水に添加した。

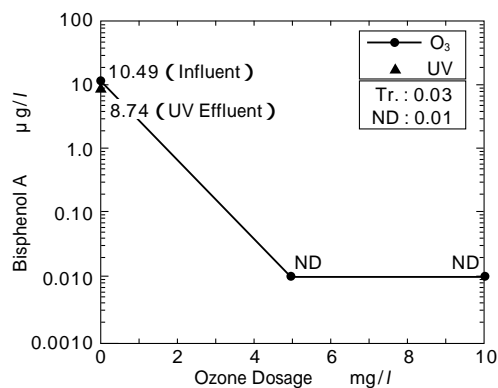
2. 実験結果および考察

2.1 試薬添加/バッチ処理実験

ノニルフェノール、ビスフェノールA、17-エストロジオールのオゾン、紫外線による処理性能比較をおこなうため、二次処理水に標準試薬を比較的高濃度に添加しバッチ処理にて実験をおこなった。処理時間は10分とした。ただし、紫外線処理は反応塔間を循環送水するため、被処理水の紫外線接触時間は合計30秒となる。3成

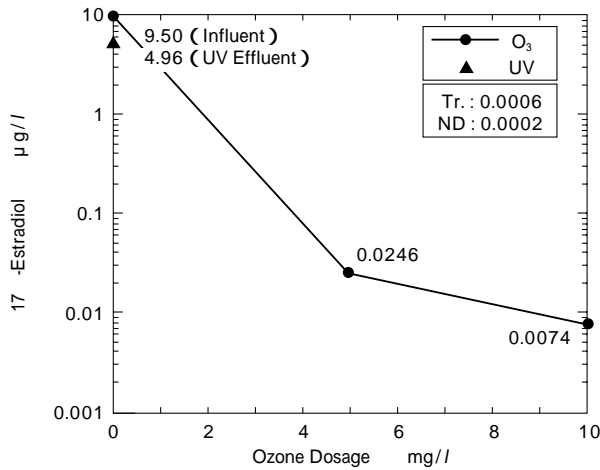


第3図 ノニルフェノール処理性能 (バッチ処理/試薬添加)
Fig. 3 Removal potentiality of nonylphenol (Batch treatment & reagent addition)
* The line of an ozone dosage 0mg/l shows the result of the UV treatment.
This is adopted on Fig.4 through Fig.12



第4図 ビスフェノールA 処理性能 (バッチ処理/試薬添加)
Fig. 4 Removal potentiality of bisphenol A (Batch treatment & reagent addition)

分の処理結果を第3図、第4図および第5図に示す。オゾン処理では、一般的に下水消毒を目的とする場合のオゾン注入率5mg/l程度²⁾にて、各成分とも非常に高い分解率がえられ、オゾンにて比較的容易に分解できることがわかった。一方、紫外線処理は下水消毒を目的とする場合、紫外線照射量は20~50mWs/cm²とされている²⁾。本実験ではその約10倍の360mWs/cm²の紫外線照射量



第5図 17 - エストラジオール処理性能(バッチ処理 / 試薬添加)
Fig. 5 Removal potential of 17 -estradiol
(Batch treatment & reagent addition)

で処理をおこなったが、オゾンにくらべ分解率は低く、紫外線処理のみでは分解は困難であった。

2.2 試薬無添加 / 連続通水処理実験

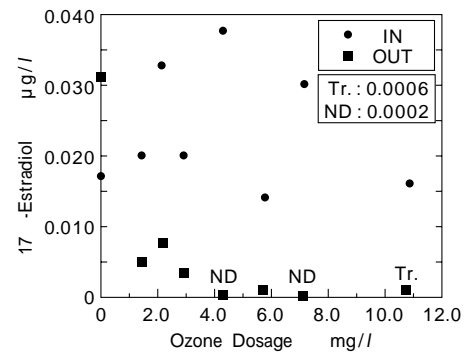
次に下水処理の実施設を想定し、試薬無添加で連続通水処理実験を実施した。ただし、分析の結果、この実験期間においては二次処理水中に対象成分であるノニルフェノール、ビスフェノールAは定量下限値(Tr.)あるいは検出下限値(ND)以下であった。このため、17 - エストラジオールのオゾンおよび紫外線の処理結果のみを第6図示す。オゾン処理では、オゾン注入率の増加とともに処理水中の17 - エストラジオール濃度は大幅に低減されていることがわかる。一方紫外線処理は、バッチ実験により分解率は低いことがわかっているが、本実験結果では、流入変動のためか逆に流入に対し処理水の方が高い値を示した。また、第2表および第3表にオゾン処理と紫外線処理の水質分析結果の一例を示す。消

第2表 オゾン処理,紫外線処理の水質分析結果(連続処理 / 試薬無添加)
Table 2 Typical treatment results for ozonation and UV (Continuous treatment & reagent not added)

	Ozone Dosage 5.8mg/l			UV Irradiation Time 30sec		
	IN	OUT	Removal Ratio %	IN	OUT	Removal Ratio %
17 -Estradiol µg/l	0.014	0.0008	94.3	0.017	0.031	- 82.4
SS mg/l	< 1	< 1	-	4	4	0
Color	12	3	75.0	13	13	0
CODMn mg/l	8.8	7.3	17.0	10.4	10.4	0
TOC mg/l	4.7	3.9	17.0	6.2	6.2	0
Coliforms /ml	7.2 × 10 ⁵	0	100	2.8 × 10 ⁵	67	99.9
Total Bacteria /ml	1 400	< 30	> 97.9	9 900	< 30	> 99.7

第3表 オゾン処理,紫外線処理の水質分析結果(連続処理 / 試薬添加)
Table 3 Typical treatment results for ozonation and UV (Continuous treatment & reagent addition)

	Ozone Dosage 5.7mg/l			UV Irradiation Time 30sec		
	IN	OUT	Removal Ratio %	IN	OUT	Removal Ratio %
Nonylphenol µg/l	0.58	< 0.1	> 82.8	0.72	0.69	4.2
Bisphenol A µg/l	0.53	< 0.01	> 98.1	0.56	0.58	- 3.6
17 -Estradiol µg/l	0.034	0.005	85.3	0.041	0.052	- 26.8
SS mg/l	2	< 1	> 50	2	1	50
Color	13	3	76.9	13	12	7.7
CODMn mg/l	13.1	12.1	7.6	12.7	12.7	0
TOC mg/l	7.3	6.7	8.2	6.9	6.8	1.4
Coliforms /ml	9.7 × 10 ⁴	2.7 × 10 ²	97.9	1.2 × 10 ⁵	4.4 × 10 ²	99.6
Total Bacteria /ml	8.9 × 10 ³	1.3 × 10 ²	98.5	5.5 × 10 ³	< 30	> 99.5

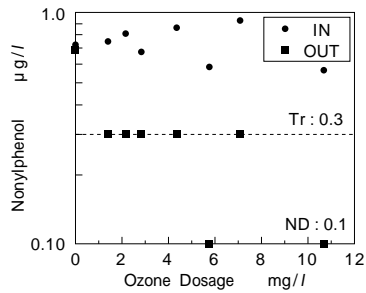


第6図 17 - エストラジオール処理性能(連続処理 / 試薬無添加)
Fig. 6 Removal potential of 17 -estradiol
(Continuous treatment & reagent not added)

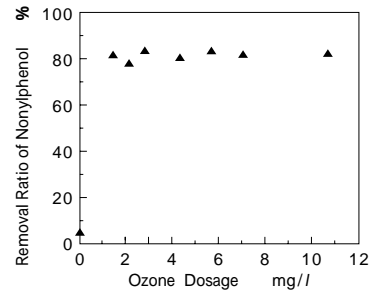
毒性はほぼ同等であるが、オゾン処理では、オゾン特有の非選択的な酸化分解反応により17 - エストラジオール以外の水質項目の色度、化学的酸素要求量(COD)、有機性炭素(TOC)についても低減されている。

2.3 試薬添加 / 連続通水処理実験

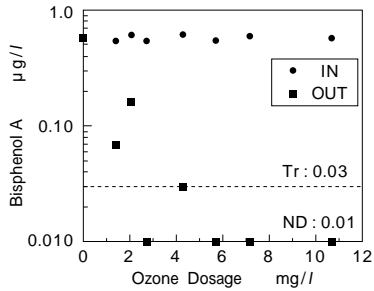
試薬無添加実験にて、ノニルフェノール、ビスフェノールAが二次処理水ですでに定量下限値あるいは検出下限値以下であったため、オゾン、紫外線による連続処理性能評価ができなかった。このため、17 - エストラジオールを含む3成分の標準試薬を二次処理水に添加し連続処理実験を実施した。なお、添加試薬の設定濃度は、建設省の実態調査結果において放流水で検出された濃度の最高値に近い濃度となるように、ノニルフェノールは0.5 µg/l、ビスフェノールAは0.5 µg/l、17 - エストラジオールは0.05 µg/lとなるように設定した。オゾン処理および紫外線処理の処理結果を第7図から第12図に示す。ノニルフェノールは、非常に低いオゾン注入率で定量下限値以下まで分解されることがわかった。ビスフェ



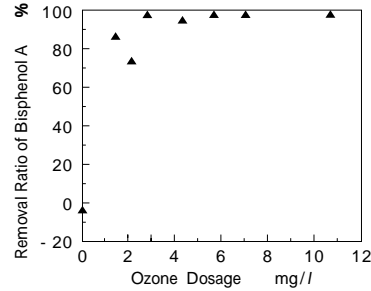
第7図 ノニルフェノール処理性能(連続処理/試薬添加)
Fig. 7 Removal potentiality of nonylphenol
(Continuous treatment & reagent addition)



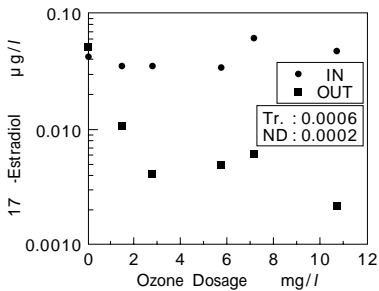
第8図 ノニルフェノール分解率(連続処理/試薬添加)
Fig. 8 Removal ratio of nonylphenol
(Continuous treatment & reagent addition)



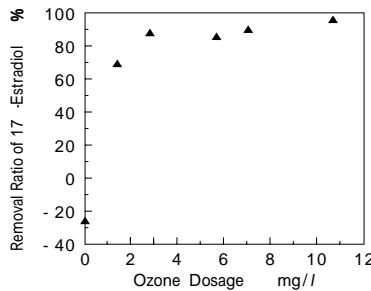
第9図 ビスフェノールA処理性能(連続処理/試薬添加)
Fig. 9 Removal potentiality of bisphenol A
(Continuous treatment & reagent addition)



第10図 ビスフェノールA分解率(連続処理/試薬添加)
Fig. 10 Removal ratio of bisphenol A
(Continuous treatment & reagent addition)



第11図 17-エストラジオール処理性能(連続処理/試薬添加)
Fig. 11 Removal potentiality of 17-estradiol
(Continuous treatment & reagent addition)



第12図 17-エストラジオール分解率(連続処理/試薬添加)
Fig. 12 Removal ratio of 17-Estradiol
(Continuous treatment & reagent addition)

ノールAについても、同様の傾向が認められ、両成分ともオゾン処理により容易に分解できることがわかった。17-エストラジオールは、オゾン注入率の増加にともない分解率が向上する傾向がえられた。一方、紫外線処理では、オゾン処理にくらべ各成分とも分解率が低く、紫外線では分解は困難であることがこの実験結果からも確認された。また、試薬を添加した場合でも、オゾン処理では無添加時と同等の色度、COD、TOCの低減効果がえられた。

むすび = 建設省の下水道における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果で、下水放流水中に高頻度に検出されたノニルフェノール、ビスフェノールA、17-エストラジオールを対象とし、消毒設備として注目されているオゾン処理、紫外線処理における分解性能について調査した。

オゾン処理では、対象とした3成分とも非常に高い分解率がえられたが、紫外線処理では、その分解性能は低く、下水放流水中の内分泌攪乱化学物質の分解には、オゾン処理が適していることが実証できた。

オゾン処理は、脱色、脱臭、消毒効果も高く、さらに

内分泌攪乱化学物質の分解もできる複合的な効果がえられることから、今後、下水処理水の消毒設備として、また再利用を目的とした高度処理設備としても、適用が増加するものと考えられる。

また、当社では、独自開発した高効率オゾン発生装置により、省電力・省スペース・省メンテナンスのオゾン処理システムを提供しており、さらに、下水処理以外へのオゾン適用として、最終処分場浸出水やごみ焼却施設排水中のダイオキシン類を対象としたオゾン促進酸化処理技術の技術開発にも取り組んでいる。

最後に、本実験にご協力頂いた神戸市建設局下水道河川部関係各位に対し深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 西村孝彦ほか:下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査研究, Vol.7, No.27(1999年)新機構情報
- 2) 日本下水道事業団技術開発部:最近の消毒技術の評価に関する報告書,平成8年度日本下水道事業団技術開発部報(1997年)